

**(54) POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION**

(11) 57-108152 (A) (43) 6.7.1982 (19) JP  
 (21) Appl. No. 55-183708 (22) 26.12.1980  
 (71) TEIJIN KASEI K.K. (72) OSAMU OOHARA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C08L69/00//C08L69/00, C08L23/06, C08L23/16

**PURPOSE:** To provide a polycarbonate resin compsn. having improved solvent resistance and slip properties, by blending polyethylene and an ethylene-propylene copolymer or an ethylene-propylene-diene copolymer with a polycarbonate resin.

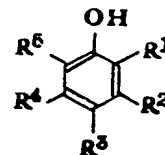
**CONSTITUTION:** 0.3~20pts.wt. polyethylene (B) and 0.3~20pts.wt. ethylene-propylene copolymer and/or ethylene-propylene-diene copolymer (C) are blended with 100pts.wt. polycarbonate (A). When the amount of each of components B and C is less than 0.3pts.wt., the desired effect can not be obtd, exceeds 20pts.wt., the delamination occurs and the appearance of moldings is damaged. Further, characteristics such as impact resistance which the polycarbonate resin originally possesses are deteriorated. Thus, such amounts are not preferred. It is preferred to use components B and C having melt flow characteristics close to those of the polycarbonate resin.

**(54) RESIN COMPOSITION**

(11) 57-108153 (A) (43) 6.7.1982 (19) JP  
 (21) Appl. No. 55-186309 (22) 25.12.1980  
 (71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K. (72) SHIYOUJI UENO(2)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C08L71/04, C08L23/02//C08L25/10, C08L51/04, C08L53/02

**PURPOSE:** To provide a resin compsn. in which processability, resistance to impact and oil, and adhesion to inorg. fillers are improved, by blending a copolymer of an olefin with glycidyl (meth)acrylate, with a polyphenylene oxide resin.

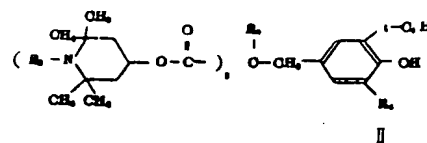
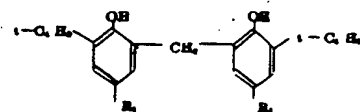
**CONSTITUTION:** A copolymer (B) of an olefin with glycidyl (meth)acrylate is mixed with a polyphenylene oxide resin or a resin compsn. (A) contg. polyphenylene oxide. As said polyphenylene oxide resin, there is used a polymer obtd. by subjecting a phenol compd. of the formula (wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> are each H, halogen, hydrocarbon group, substd., hydrocarbon group) to an oxidation polymn. using an oxidative coupling catalyst in the presence of oxygen or oxygen-contg. gas. As said component A, a resin compsn. consisting of the polyphenylene oxide resin and a polystyrene resin and/or a rubbery polymer is preferred.

**(54) PRODUCTION OF POLYURETHANE MOLDED ARTICLE**

(11) 57-108154 (A) (43) 6.7.1982 (19) JP  
 (21) Appl. No. 55-184260 (22) 25.12.1980  
 (71) SUMIKA KARAA K.K.(1) (72) SUMIROU HAMADA(4)  
 (51) Int. Cl<sup>3</sup>. C08L75/04, C08K5/13, C08K5/34, C08K5/36, C08K5/49

**PURPOSE:** To obtain a polyurethane molded article having good resistance to weather and heat and excellent coat performance, by blending a hindered phenol, a hindered amine and an org. phosphorus or sulfur antioxidant, and molding polyurethane.

**CONSTITUTION:** In the production of a polyurethane molded article from a polyol and an isocyanate, a hindered phenol of formula I (wherein R<sub>1</sub> is lower alkyl), a hindered amine of formula II (wherein R<sub>2</sub> is H, a 1~12C alkyl; R<sub>4</sub> is methyl, tert-butyl) and an org. phosphorus or sulfur antioxidant in combination are blended. An example of said hindered phenol is 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-tert-butyl-phenol). An example of said hindered amine is bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)butyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate.



### ⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-108154

⑤Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	④公開 昭和57年(1982)7月6日
C 08 L 75/04		7016-4 J	
C 08 K 5/13	C A B	6911-4 J	発明の数 1
5/34	C A B	6911-4 J	審査請求 未請求
5/36	C A B	6911-4 J	
5/49	C A B	6911-4 J	
			(全 4 頁)

#### ⑤④ポリウレタン成形物の製造方法

愛知県愛知郡東郷町大字春木字  
白土2番215号

②特 願 昭55-184260

⑦発 明 者 三宅義行

●出 願 昭55(1980)12月25日

豊田市トヨタ町523番地

⑦發明者 浜田澄郎

⑫發 明 者 高尾周一郎

茨木市東奈良3丁目11番地D—  
501

豊田市大林町1丁目161番地

⑦發明者 虫明尚彦

⑦出願人 住化カラー株式会社

箕面市稻150番地の1

伊丹市森本1丁目35番地

⑦登 明 者 野沢旭

⑦出 願 人 トヨタ自動車工業株式会社

豊田市トヨタ町1番地

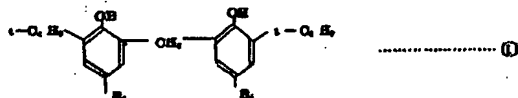
● ● ●

### 1. 発明の名称

## ポリウレタン成形物の製造方法

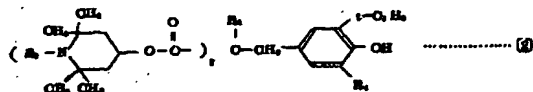
## 2. 特許請求の範囲

ポリオールとイソシアネートからポリウレタン成形物を製造するに際して、(a)一般式①



〔式中、R<sub>1</sub>は低級アルキル基を要わす。〕

で示されるヒンダードフェノール、(b)一般式(2)



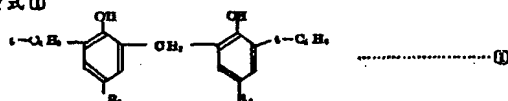
[式中、 $R_2$ は水素原子または炭素数1~12のアルキル基を、 $R_3$ は炭素数1~20のアルキル基を、 $R_4$ はメチル基またはターシャリブチル基を表わす。]

で示されるヒンダードアミン、および(c)有機リンまたはイオウ系酸化防止剤を併用配合することを特徴とするポリウレタン成形物の製造方法。

### 8. 発明の詳細な説明

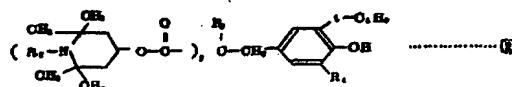
本発明は安定化されたポリウレタン成形物の製造方法に係る。

さらに詳しくは、本発明はポリオールとイソシアネートからポリウレタン成形物を製造するに際して、(a)一般式(II)



〔式中、R<sub>1</sub>は低級アルキル基を表わす。〕

で示されるヒンダードフェノール、(b)一般式(II)



〔式中、 $B_1$  は水素原子または炭素数 1~12 のアルキル基を要し、 $B_2$  は炭素数 1~20 のアルキル基を要し、 $B_3$  はメチル基またはターシャリブチル基を要す。〕

で示されるヒンダードアミン、および(4)有機リンまたはイオウ系酸化防止剤を併用配合することを特徴とするポリウレタン成形物の製造方法である。

ポリウレタンは、耐薬品性、耐摩耗性、強じん性、耐  
寒性、耐久性にすぐれた弾力性のある高分子として優

められている反面、光、熱、水、酸素などのさまざまな要因により老化する欠点があるので、種々の安定剤が添加されている。

近年、特に自動車部品の微小な損傷を減らすことが可能なこと、安全性が向上すること、重量の低減が可能なこと、デザイン上の自由度が増すこと、耐腐蝕性が向上すること等によりバンパー、サイドモール、フロントグリル、スポイラー等の外装部品にポリウレタンが大量に使われている。

このような用途では屋外暴露による過酷な条件下で使われるので、特に耐候性、耐熱性の向上が強く要望されている。

ところでこのようなポリウレタンの外装部品は黒に着色された無塗装品が主流であったが、最近ではユーザーの嗜好、デザイン上の自由度等から、部品製造後部分的に種々の色調に塗装できるものが要求されてきている。

しかし従来品は、この塗装時に安定剤が塗面へ吹き出したり、塗装後に塗膜が変色して商品価値をなくしたりするという問題があった。さらに従来品は無塗装部分の耐候性、耐熱性も決して充分でなかった。

この様なことから無塗装部分の耐候性、耐熱性が良好でかつ塗装性能に優れたポリウレタン成形物の出現が

切望されていた。

本発明者は、この点について鋭意研究した結果、(a)一般式①で示されるヒンダードフェノールと(b)一般式②で示されるヒンダードアミンおよび(c)有機リンまたはイオウ系酸化防止剤を併用配合することにより、従来それぞれ単独では予想も出来ない耐候性、耐熱性、塗装性に優れたポリウレタン成形物が得られることを見出し、本発明に到達した。

本発明に用いられる一般式①で示されるヒンダードフェノールの例としては、例えば2,8-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)等があげられる。これらの添加量は、ポリウレタン成形物100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.1~2重量部である。

一般式②で示されるヒンダードアミンの例としては、ブチル(3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)エステル、ブチル(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)エステル、オクチル(3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸-ビ

ス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)エステル等があげられる。特に好ましく用いられるのはブチル(3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)エステルである。

これらの添加量は、ポリウレタン成形物100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.1~2重量部である。有機リンまたはイオウ系酸化防止剤としては例えば、トリフェニルフォスファイト、トリオクタデシルフォスファイト、トリス-(ノニルフェニル)-フォスファイト、ジフェニル-イソデシルフォスファイト、ジラウリルチオプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-8-ラウリルチオプロピオネート、2-メルカプトベンゾイミダゾール等である。これらの添加量はポリウレタン成形物100重量部に対して0.01~2重量部、好ましくは0.02~1重量部である。

本発明におけるポリウレタンはポリオールとイソシアネートを反応させてなる二液性ポリウレタンエラストマーであり、ポリオールとしては、好ましくは一分子当たり2個以上の水酸基を持つ平均分子量1,000~8,000のポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールあるいはこれらの混合物である。

またイソシアネートとしては、好ましくはトルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のポリイソシアネートあるいはこれらの混合物や変性されたものでもよい。

本発明においてはその他として触媒、発泡剤、顔延長剤、着色剤、顔料充填剤および紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を含んでも何ら差しつかえない。

この時の着色剤としては酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック等の無機顔料、アノ系、フクロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系等の有機顔料もしくは染料であり、その他一般にポリウレタンの着色に使用し得る公知の着色剤はいずれも使用し得る。

本発明の方法は具体的には、例えば次のように実施することができる。

ポリオール、触媒、顔延長剤、発泡剤、着色剤、本発明の一般式①で示されるヒンダードフェノールと一般式②で示されるヒンダードアミンおよび有機リンまたはイオウ系酸化防止剤の(a)、(b)および(c)の各群から選ばれる少なくとも1種の化合物を予め混練りし、得られたポリオール成分とイソシアネートを金型へ注入し、反応させて成形する。

この時、本発明で用いられる添加剤は、イソシアネー

ト中に配合しても良い。あるいはポリウレタンプレポリマーを用いる場合は、これに添加しても良い。

本発明の方法によれば、ポリウレタン成形物の製造過程において、一般式①で示されるヒンダードフェノールと一般式②で示されるヒンダードアミンおよび有機リンまたはイオウ系酸化防止剤を少量添加する事により、従来単独では予想も出来なかった耐腐蝕性、耐熱性がきわめて優れたポリウレタン成形物を得る事が出来、かつこの成形物に塗膜しても塗膜への悪影響がなく、塗膜性能にも優れているものである。

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例中、部とあるのはすべて重量部である。

#### 実施例 1.

ポリエーテルポリオール(OH価80、平均分子量約5,000)100部、1,4-ブタンジオール18部、ジブチル錫ラウレート0.02部、トリエチレンジアミン0.45部、カーボンブラック1部、本発明の安定剤(a)として2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)1部、(b)としてブチル-(8,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)エステル0.5部、および(c)としてトリ(ノニルフェニル)フォスファイト0.8部を用いた他は実施例1と同様の操作を繰り返して黒色ポリウレタンシートを製造し、実施例1と同様の評価を行った。

その結果は第1表に示される通りであり、きわめて優秀な安定化効果が得られ、かつ塗膜の変色もほとんどなかった。

#### 実施例 2.

ポリエーテルポリオール(OH価80、平均分子量約5,000)100部、1,4-ブタンジオール18部、ジブチル錫ラウレート0.02部、トリエチレンジアミン0.45部、酸化鉄2部、本発明の安定剤(a)として2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)1部、(b)としてブチル-(8,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)エステル0.8部、および(c)としてトリフェニルフォスファイト0.5部を8本ロールミルで混練りした。

得られたポリオール成分と反応性ジフェニルメタンジイソシアネート(NCO26%)100部をヘネッケ製反

ジニル)エステル0.5部、および(d)としてジフェニル-イソデシルフォスファイト0.8部を3本ロールミルで混練りした。

得られたポリオール成分と反応性ジフェニルメタンジイソシアネート(NCO26%)110部をヘネッケ製反応射出成形機にて吐出圧145MPaであらかじめワックス系離型剤を塗布した50℃の金型に注入し、2分後に取り出して4mm厚の黒色ポリウレタンシートを製造した。

この黒色ポリウレタンシートをトリクロルエチレン等で離型剤を試み取り、白色のメラミン反応性ウレタン塗料を約40μの厚みにスプレーガンを用いて均一に吹きつけ80分間放置した後に120℃の熱風乾燥器で60分間焼付けした。

次いでこの無塗膜黒色シートと白色塗膜シートを用いて、JIS-A1415にもとづくサンシャイン照ウエザーメーターのブラックパネル温度88℃±8℃で400時間照射して外観の変化を評価した。その結果は第1表に示される通りであり、きわめて優秀な安定化効果が得られ、かつ塗膜の変色もほとんどなかった。

#### 実施例 2.

実施例1において本発明の安定剤(a)として2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール

反応射出成形機にて吐出圧140MPaであらかじめワックス系離型剤を塗布した50℃の金型に注入し、2分後に取り出して4mm厚の褐色ポリウレタンシートを製造し、実施例1と同様の評価を行った。その結果は第1表に示される通りであり、きわめて優秀な安定化効果が得られ、かつ塗膜の変色もほとんどなかった。

#### 比較例 1~5

実施例1において本発明の安定剤(a)として2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)2部のみ(比較例1)、本発明の安定剤(b)としてブチル-(8,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)エステル1部のみ(比較例2)、本発明の安定剤(c)としてジフェニルイソデシルフォスファイト2部のみ(比較例3)、本発明の安定剤(a)として2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)1部および安定剤(c)としてジフェニルイソデシルフォスファイト0.5部(比較例4)、本発明の安定剤(b)としてブチル-(8,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-マロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)エステル1部および安定剤(c)としてジフェニル

ソダシルフォスファイト0.5部(比較例5)を用いた  
他は実施例1と同様の操作を繰り返して黒色ホリウレ  
タンシートを製造し、実施例1と同様の評価を行った。  
その結果は第1表に示される通りであり、本発明に比  
べ著しく劣っていた。

表 1

試料	色 差 (ΔE)	クラック	白 色 化	外 観	備 考
比較例1	ΔE=4.7	0	0	0	比較例1
実施例1	ΔE=1.6	0	0	0	実施例1
比較例2	ΔE=1.4	1	0	0	比較例2
実施例2	ΔE=1.6	0	0	0	実施例2
比較例3	ΔE=1.4	0	0	0	比較例3
実施例3	ΔE=1.4	0	0	0	実施例3

試料	色 差 (ΔE)	クラック	白 色 化	外 観	備 考
比較例1	ΔE=4.7	0	0	0	比較例1
実施例1	ΔE=1.6	0	0	0	実施例1
比較例2	ΔE=1.4	1	0	0	比較例2
実施例2	ΔE=1.6	0	0	0	実施例2
比較例3	ΔE=1.4	0	0	0	比較例3
実施例3	ΔE=1.4	0	0	0	実施例3

④ 評価基準は下記に従った。

黒色シートの場合は、ホリウレタン成形物を切り  
取り200倍の光学顕微鏡で観察し、評価した。

0：ほとんど変化なし

4：わずかにクラック入り、光沢を失う

3：全面に小さなクラック入り、光沢なし

2：大きなクラック入り、光沢は全くなし

1：激しく白濁化

白色塗装シートの場合は、ハンター式色差計を用い  
て未照射シートと比較して、色差(ΔE)を測定し  
た。

特許出願人 住化カラー株式会社

トヨタ自動車工業株式会社